

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 40 08 405 C 1

21 Aktenzeichen: P 40 08 405.1-45  
22 Anmeldetag: 16. 3. 90  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 7. 91

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 23 C 16/50  
G 02 B 1/10  
G 02 B 5/26  
G 02 B 5/08  
// C 23 C 16/40, A 61 B  
1/24, F 21 V 7/04, 9/04

DE 40 08 405 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

72 Erfinder:

Etzkorn, Heinz-Werner, Dr., 6392 Neu Anspach, DE;  
Krümmel, Harald; Paquet, Volker, 6500 Mainz, DE;  
Weidmann, Günter, 6509 Arnshaim, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 39 528 A1  
DE 27 18 518 A1  
US 47 49 589  
EP 00 17 296 B1

DE-Z.: Vakuumtechnik 28, 1979, S. 48;  
US-Z.: J. Optical Communications, Vol. 8, 1987,  
S. 122, 130;

54 PCVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats und Vorrichtung

57 Es wird ein PCVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats, insbesondere eines Reflektors mit innenseitiger dielektrischer Kaltlichtspiegelbeschichtung, beschrieben. Des weiteren werden für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtungen beschrieben. Nach der Erfindung wird mit Hilfe eines Verdrängungskörpers die Dicke der zu reagierenden Gasschicht über der zu beschichtenden Fläche so eingestellt, daß das Ausmaß der in der Gasschicht während einer Plasmaphase auftretenden Homogenreaktion ("Glasrußbildung") für die gewünschte Schichtqualität unschädlich bleibt. Durch Anwendung eines PCVD-Verfahrens können nahezu beliebig geformte, stark gewölbte, großflächige Substrate ohne komplizierte Substratbewegung auf ihrer Innen- und/oder Außenfläche mit einer gleichmäßigen Beschichtung von höchster optischer Qualität sowie mechanischer, thermischer und chemischer Stabilität versehen werden. Bei Anwendung eines PICVD-Verfahrens können durch entsprechende Formgebung des Verdrängungskörpers in an sich bekannter Weise vorgegebene axiale und azimutale Schichtdickenprofile aufgeprägt werden.

DE 40 08 405 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Plasma-CVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats, insbesondere eines Reflektors mit innenseitiger dielektrischer Kaltlichtspiegelbeschichtung, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Reflektoren bestehen in der Regel aus gewölbten, meist kalottenähnlich geformten Glassubstraten mit einer innenseitigen Reflexionsbeschichtung. Die Reflexionsbeschichtung kann aus einer metallischen Schicht oder aber, wenn ein spezieller spektraler Verlauf des Reflexionsgrades gewünscht ist, aus einem dielektrischen Schichtsystem bestehen. So kann man z. B. sog. Kaltlichtspiegel, wie z. B. Zahnarztspiegel, herstellen, welche nur im sichtbaren Spektralbereich einen hohen Reflexionsgrad aufweisen, für Wärmestrahlung hingegen durchlässig sind.

Dielektrische Schichtsysteme mit einem selektiven spektralen Reflexionsvermögen bestehen i. allg. aus alternierend übereinander angeordneten Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex. Wie solche Schichtsysteme im einzelnen aufzubauen sind, d. h. wie viele Schichtpaare übereinander anzuordnen sind und wie die Schichtdicken zur Erzielung eines gewünschten optischen Effekts zu bemessen sind, ist dem Fachmann bekannt und z. B. in H. A. Macleod, Thin Film Optical Filters, A. Hilger Ltd., London, beschrieben.

Die Erzeugung dielektrischer Schichten ist prinzipiell auch nach dem Plasma-CVD-Verfahren bekannt. So ist aus der US-PS 47 49 589 ein Plasma-CVD-Verfahren zur Beschichtung planarer Substrate bekannt, bei dem der Reaktor so gestaltet ist, daß durch die Wandung des Reaktors die Dicke der Plasmazone über dem zu beschichtenden Substrat auf 15 bis 25 mm begrenzt wird. Aus den beiden deutschen Offenlegungsschriften Nr. 27 18 518 und 37 39 528 sind Plasma-CVD-Verfahren bekannt, bei denen durch Einbaukörper im Gasströmungsweg der zu- und abgeführten Reaktionsgase ein laminarer Gasstrom in der Beschichtungszone erreicht wird, was zu einer Verbesserung der abgeschiedenen Schichten führen kann. Kalottenförmige Substrate sind nach diesen Verfahren nicht beschichtbar.

Üblicherweise werden die dielektrischen Schichtsysteme mittels Hochvakuumverfahren, wie z. B. Hochvakuumbedampfung, Kathodenzerstäubung oder Elektronenstrahlzerstäubung auf die Substrate aufgebracht. Um ohne komplizierte Bewegung eines stark gewölbten Substrats eine gleichmäßige Beschichtung der Substratinnenfläche zu erhalten, wird in der Regel ein "Gasstreuverfahren" (K. Steinfelder u. a., Vakuumtechnik 28 (1979), S. 48) eingesetzt. Dabei wird die Bedampfung unter erhöhtem Druck (etwa  $10^{-3}$  mbar) eines Zusatzgases durchgeführt, das die Aufgabe hat, die geradlinige Bewegung über Dampfpartikel von der Aufdampfquelle zum Substrat hin durch Vielfachstöße mit dem Zusatzgas zu unterbrechen, so daß keine Vorzugsrichtung in der Bewegung der Dampfpartikel mehr besteht. Nach diesem Verfahren können sog. "weiche" Schichtsysteme aus ZnS/MgF<sub>2</sub>-Schichtpaaren hergestellt werden, die aber griffempfindlich sind, und sog. "halbharte" Schichtsysteme aus ZnS/SiO<sub>2</sub>- und ZnS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtpaaren, die zwar griffest, aber mechanisch nicht belastbar sind.

Neben dem Gasstreuverfahren ist noch ein weiteres Hochvakuumbedampfungsverfahren bekannt (H. K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier, Amsterdam 1984),

bei welchen die Substrate zur Erzielung einer gleichmäßigen Beschichtung während des Bedampfens auf Planetenhalterungen eine zweifache Rotationsbewegung ausführen. Mit den oben beschriebenen Schichtsystemen versehene Reflektoren (Durchmesser am Kalottenfuß ca. 5 cm) haben jedoch den Nachteil, daß sie bei hoher Luftfeuchtigkeit früh ausfallen und thermisch nicht stabil genug sind, um der in der Regel hohen Wärmeentwicklung der üblicherweise eingesetzten Halogenleuchtampen auch bei elektrischen Leistungen von über 50 W noch standzuhalten.

Mit Elektronenstrahlverdampfung im Hochvakuum lassen sich SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme herstellen, die bezüglich ihrer mechanischen, chemischen und thermischen Belastbarkeit hohen Anforderungen genügen und daher üblicherweise als sog. "harte" Schichtsysteme bezeichnet werden. Aufgrund der schwierigeren Herstellung (z. B. komplizierte Substratbewegung, Substratheizung) sind diese Schichtsysteme auf stark gewölbten Substraten jedoch um ein mehrfaches teurer als die weichen Schichten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach durchführbares und kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, welches geeignet ist, stark gewölbte, großflächige Substrate, wie z. B. Kalotten, auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem von höchster optischer Qualität und mechanischer, thermischer sowie chemischer Stabilität zu versehen, insbesondere soll das Verfahren zur Herstellung von Reflektoren mit innenseitiger dielektrischer Kaltlichtspiegelbeschichtung geeignet sein.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine für die Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zu finden.

In bezug auf das Verfahren wird die Aufgabe durch das in den Patentansprüchen 1 oder 5 beschriebene Verfahren gelöst. In den Patentansprüchen 6, 7 und 11 werden bevorzugte Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

Die üblicherweise zur Innenbeschichtung rohrförmiger Glasrohlinge zur Herstellung von Lichtleitfasern eingesetzten Plasma-CVD-Verfahren sind an sich bekannt. Eine grundlegende Beschreibung ist z. B. in Journal of Optical Communications, vol. 8 (1987), S. 122, zu finden.

Von diesen Verfahren ist insbesondere das Plasmaimpuls-CVD-Verfahren (s. hierzu z. B. Journal of Optical Communications, vol. 8 (1987), S. 130) zur Herstellung dielektrischer Schichtsysteme mit definierten optischen Eigenschaften geeignet. Mittels des Plasmaimpuls-CVD-Verfahrens lassen sich sehr dünne gleichmäßige Schichten bis hin zu monomolekularen Schichten auf Substraten erzeugen.

Der Begriff Plasma-CVD-Verfahren schließt im Sinne dieser Erfindung das Plasmaimpuls-CVD-Verfahren mit ein. Das Plasmaimpuls-CVD-Verfahren wird sogar bevorzugt verwendet.

Die mittels Plasma-CVD-Verfahren hergestellten Schichten zeichnen sich nicht nur durch eine sehr hohe optische Qualität aus, sie sind darüber hinaus auch noch chemisch, mechanisch und thermisch außerordentlich stabil. Diese vorteilhaften Eigenschaften verdanken sie der Tatsache, daß sie hinsichtlich der Stöchiometrie und Morphologie praktisch die Eigenschaften von Massivmaterial aufweisen.

Die Erfindung macht sich die Tatsache zunutze, daß die Plasma-CVD-Verfahren an sich hervorragend zur

Beschichtung kompliziert geformter Teile geeignet sind, da sie eine hohe Streuwirkung besitzen. Es ist bei diesen Verfahren nicht nötig, die Substrate zur Erzielung einer gleichmäßigen Beschichtung zu drehen oder in sonst irgendeiner Weise zu bewegen. Trotz dieses Vorteils konnten Plasma-CVD-Verfahren bisher lediglich zur Beschichtung kleinflächiger, stark gewölbter Substrate eingesetzt werden.

In der EP-PS 00 17 296 wird z. B. ein Plasma-CVD-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Mikrolinsen beschrieben, wonach eine Glasplatte zur Aufnahme der Linsen mit ca. 35  $\mu\text{m}$  tiefen Vertiefungen versehen wird. Bei der anschließend erfolgenden Beschichtung wird über der gesamten Glasplatte eine Plasmazone erzeugt, welche sich bis in die Vertiefungen hinein erstreckt. Dies hat zur Folge, daß das Schichtmaterial nicht nur auf der Oberfläche der Glasplatte, sondern auch in die Vertiefungen abgeschieden wird, wobei in an sich bekannter Weise durch Änderung der Reaktionsgaszusammensetzung während der Beschichtung ein gewünschtes Brechzahlprofil in der abgeschiedenen Schicht erzeugt werden kann. Die Beschichtung wird nach der obengenannten Druckschrift erst dann gestoppt, wenn die Vertiefungen vollständig mit Schichtmaterial aufgefüllt sind. In weiteren Verfahrensschritten (Planschleifen der Oberfläche und Verkleben mit einer weiteren beschichteten Platte, so daß jeweils zwei Halbkugeln zu einer Kugel zusammengesetzt werden) werden aus der beschichteten Glasplatte in Glasrahmen eingebettete Kugellinsen hergestellt.

Das oben beschriebene Verfahren läßt sich jedoch nicht auf die Beschichtung stark gewölbter Substrate mit größeren Abmessungen ( $\varnothing \geq 5$  mm am Kalottenfuß), wie z. B. Reflektoren mit kalottenähnlich geformter Reflektorfläche, welche für die gebräuchlichsten Anwendungen in der Regel am Kalottenfuß einen Durchmesser von wenigstens 20 mm besitzen, übertragen, da die Dicke einer zur Beschichtung geeigneten Plasmazone über der zu beschichtenden Fläche üblicherweise auf einige 10 mm beschränkt ist und das Plasma somit nicht, wie zur Erzeugung einer gleichmäßigen Innen- bzw. Außenbeschichtung erforderlich, den gesamten Körper auf der zu beschichtenden Seite einschließen kann. Bei größeren Dicken des Plasmabereichs steigt die Wahrscheinlichkeit, daß sich nicht nur an der Grenzfläche Substrat/Gasraum, sondern im gesamten Gasraum in einer sog. Homogenreaktion Partikel bilden, welche sich dann als Glasruß auf der Substratoberfläche absetzen und in die abgeschiedenen Schichten mit eingebaut werden. Dadurch wird die Schichtqualität so stark verschlechtert, daß die Schichten unbrauchbar werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden am Beispiel der insbesondere für die Anwendung interessanten Innenbeschichtung von Substraten, z. B. zur Herstellung von Reflektoren, beschrieben. Die nachfolgenden Ausführungen sind jedoch ohne wesentliche Einschränkungen auch für die Außenbeschichtung von Substraten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gültig. Insbesondere können die für die Innenbeschichtung beschriebenen Vorrichtungen in einfacher Weise durch die umgekehrte Anordnung der Substrate und eine entsprechende Formgebung der Verdrängungskörper auf die Außenbeschichtung umgerüstet werden. Eine Ausnahme stellt lediglich das in Patentanspruch 5 beschriebene Verfahren dar, das ausschließlich zur Innenbeschichtung geeignet ist.

Nach der Erfindung wird zur Innenbeschichtung eines annähernd kalottenförmigen Substrats, im folgen-

den auch Kalotte genannt, in dem von dem gewölbten Substrat begrenzten, halbseitig offenen Hohlraum ein sog. Verdrängungskörper beabstandet und verschiebbar zu der zu beschichtenden Fläche angeordnet. Mit Hilfe des Verdrängungskörpers stellt man die Dicke der zu reagierenden Gasschicht über der zu beschichtenden Fläche so ein, daß das Ausmaß der in der Gasschicht während einer Plasmaphase auftretenden Homogenreaktion ("Glasrußbildung") für die gewünschte Schichtqualität unschädlich bleibt.

Für die Herstellung dielektrischer Interferenzschichtsysteme für Reflektoren ist die Schichtqualität in der Regel ausreichend gut, wenn der Abstand 20 mm nicht übersteigt. Ein Abstand von weniger als 2 mm sollte dagegen nicht unterschritten werden, da sonst zu hohe Anforderungen an die Positioniergenauigkeit des Verdrängungskörpers gestellt werden.

Zur Durchführung der Beschichtung werden in an sich bekannter Weise die Reaktionsgase in den Reaktionsraum eingeleitet und das schichtbildende Plasma gezündet.

Als Reaktionsgase werden bei PCVD-Verfahren üblicherweise Metallchloride, metallorganische Verbindungen, Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak eingesetzt. Für die Abscheidung der für Reflektoren mit Kaltlichtspiegelung geeigneten "harten"  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichtsysteme können neben Sauerstoff z. B.  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  als Reaktionsgase verwendet werden. Die Verwendung von  $\text{SiCl}_4$  hat jedoch den Nachteil, daß, um den Einbau von Chlor in die Schichten zu verhindern, hohe Substrattemperaturen erforderlich sind. Für die Beschichtung von Kalotten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verwendung von Hexamethyldisiloxan anstelle des  $\text{SiCl}_4$  bevorzugt, da damit die Notwendigkeit für hohe Substrattemperaturen entfällt und das Verfahren wirtschaftlicher arbeitet.

Für die Anregung des Plasmas kommen alle hierfür bekannten Methoden, wie z. B. Hochfrequenz-, Niederfrequenz-, Mikrowellen-, Gleichspannungs-, oder gepulste Gleichspannungsanregung in Frage. Die Hoch- und Niederfrequenzanregung kann sowohl kapazitiv als auch induktiv erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Mikrowellenanregung bevorzugt. Die Mikrowellenanregung hat den Vorteil, daß die Gefahr der Strahlenschädigung der abgeschiedenen Schichten gering ist, daß die für einen Prozeß notwendige Plasmaleistung mit zunehmender Frequenz sinkt, daß der Einkoppelwirkungsgrad hoch ist und Mikrowellenplasmen über weite Druckbereiche (etwa  $10^{-3}$  bis 50 mbar) betrieben werden können.

Neben diesen mehr allgemeinen, für jedes PCVD-Verfahren zutreffenden Vorteilen, ist die Verwendung eines Mikrowellenplasmas für das erfindungsgemäße Verfahren noch dadurch besonders günstig, daß durch die Beschränkung des Plasmabereichs auf möglichst kleine Volumina weniger leistungsstarke, preiswerte Bauteile, wie z. B. Magnetrons, als Mikrowellengeneratoren eingesetzt werden können. So kann z. B. bei der Beschichtung kleiner Kalotten mit einem Durchmesser am Kalottenfuß von nicht mehr als 50 mm die von einem einzigen Magnetron gelieferte elektrische Leistung (100 W) ausreichen, um in wenigstens 4 Kalotten die Plasmabereiche zu zünden und aufrechtzuerhalten.

Für die Innenbeschichtung von Reflektoren werden bevorzugt Glassubstrate eingesetzt. Kunststoffsubstrate können zwar prinzipiell ebenso gut nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden, die mei-

sten Kunststoffe sind jedoch aufgrund ihrer i. allg. geringen thermischen Belastbarkeit für die Verwendung als Reflektoren weniger geeignet. Darüber hinaus ist die Haftung der oben beschriebenen Schichtsysteme insbesondere bei Temperaturbelastung auf Glas besser als auf Kunststoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich wegen der einfachen Positionierung des Verdrängungskörpers insbesondere für die Beschichtung stark gewölbter Substrate mit rotationssymmetrischer Gestalt, wie z. B. Kalotten oder ellipsoidisch oder parabolisch geformte Körper. Bei entsprechender Formgebung des Verdrängungskörpers können aber ohne weiteres auch unregelmäßig geformte Substrate, z. B. langgestreckte gewölbte Substrate, wie sie z. B. zur Herstellung von Zahnarztspiegeln verwendet werden, beschichtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt, mehrere Substrate gleichzeitig in einem Rezipienten zu beschichten. Zur Beschränkung des Reaktionsvolumens ist es dabei zweckmäßig, die Kalotten mit ihren Öffnungen dem Inneren des Reaktionsraums zugewandt in entsprechende Vertiefungen in einer Substrathalterung oder z. B. in der Bodenplatte des Rezipienten zu versenken. Die Deckplatte des Rezipienten kann dann vorteilhafterweise mit einer der Anordnung der Substrate entsprechenden Anordnung von Ausbuchtungen versehen sein, welche sich beim Schließen des Rezipienten als Verdrängungskörper in die von den Substraten begrenzten Hohlräume einsenken. Bevorzugt werden jedoch die Verdrängungskörper zur Einstellung der Dicke der zu reagierenden Gasschicht mittels geeigneter Halterungen zu der zu beschichtenden Fläche im Abstand veränderbar angeordnet. Die frischen und die an Schichtmaterial verarmten Reaktionsgase können bei dieser Anordnung z. B. durch in den Seitenwänden des Rezipienten befindliche Gasein- und -auslaßöffnungen, welche mit einer oder mehreren Gasquellen bzw. einer Vakuumpumpe außerhalb des Rezipienten verbunden sind, in einem kontinuierlichen Gasstrom, im wesentlichen parallel zu den zu beschichtenden Flächen, durch den Rezipienten geführt werden.

Die oben beschriebene Anordnung ist bei kapazitiver Anregung, wobei die Deck- und Bodenplatte des Rezipienten aus einem Metall bestehen, insbesondere auch zum Abscheiden metallischer Schichten oder Mischschichten aus einem Metall und einem Dielektrikum, wobei z. B. der Übergang von einer rein metallischen zu einer rein dielektrischen Schicht auch kontinuierlich erfolgen kann, geeignet.

Zur Herstellung von Reflektoren mit Kaltlichtspiegeln werden in der Regel durch Pressen geformte Glassubstrate verwendet, welche auf ihrer äußeren gewölbten Oberfläche bereits mit Lampenstutzen, den sog. Kalottenhälsen, für die elektrischen Anschlüsse versehen sind. Vor der Beschichtung werden die Substrate einem Reinigungsprozeß unterzogen, wobei bestimmte Reinigungsverfahren, z. B. solche, bei denen die Kalotte von einer Reinigungsflüssigkeit durchströmt wird, es erforderlich machen, den von der Formgebung herrührenden Verschluss am Kalottenhals nach dem Pressen zu entfernen.

Bei der Beschichtung dieser sog. offenen Kalotten kann die Öffnung im Kalottenhals vorteilhaft dazu genutzt werden, jede einzelne Kalotte während des Abscheideprozesses separat mit frischen Reaktionsgasen zu versorgen. Das sonst üblicherweise infolge der zunehmenden Verarmung der Reaktionsgase an Schichtmaterial in Gasflußrichtung auftretende Schichtdicken-

gefälle von Kalotte zu Kalotte wird dadurch vermieden. Die verbrauchten Reaktionsgase können durch Öffnungen in den Seitenwänden des Rezipienten abgezogen werden.

Bei geschlossenen Kalotten empfiehlt es sich, jeder einzelnen Kalotte die frischen Reaktionsgase durch entsprechende Kanäle in den Verdrängungskörpern zuzuleiten. Aber auch die offenen Kalotten können auf diese Weise mit frischen Reaktionsgasen versorgt werden.

Bei der gleichzeitigen Beschichtung mehrerer Substrate in einem Rezipienten läßt es sich nicht vermeiden, daß neben den Substraten auch die Wände des Rezipienten mitbeschichtet werden. Dies hat nicht nur einen höheren Verbrauch an Schichtmaterial zur Folge, sondern auch den Nachteil, daß der Rezipient je nach Schichtdicke und Material bei einem Beschichtungsprozeß und je nach den Anforderungen an die Schichtqualität einer aufwendigen Reinigungsprozedur unterzogen werden muß. Diese Reinigung läßt sich nicht immer so gründlich durchführen, daß nicht doch noch Reste der alten Beschichtungen an den Wänden haftenbleiben. Diese Reste können sich im Laufe weiterer Beschichtungsverfahren u. U. von den Wänden lösen und in Form kleiner Partikel auf die zu beschichtenden Substratinnenflächen absetzen und deren Beschichtungen damit unbrauchbar machen.

Um diese Probleme zu vermeiden, wird in einer bevorzugten Verfahrensvariante jedes Substrat einzeln beschichtet und dabei selbst als Teil des Vakuumgefäßes verwendet. Hierzu wird das gewölbte Substrat mit einem entsprechend dimensionierten halbseitig offenen Gefäß, z. B. mit einem an seinem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr, zu einem geschlossenen Gefäß zusammengesetzt und gasdicht verbunden. Für die gasdichte Verbindung reicht es, sofern beide Teile aus Glas bestehen, i. allg. aus, die polierten Ränder einfach aneinanderzusetzen und das Gefäß zu evakuieren. Die Abdichtung wird noch verbessert, wenn man zwischen die Ränder der beiden Teilgefäße O-Ringe aus Fluorelastomeren oder Silikongummi legt. Die Verwendung von Dichtungsringen aus organischem Material ist aber auf Substrattemperaturen von maximal ca. 200°C beschränkt, wobei Fluorkohlenstoffharze und Fluorelastomere Dauertemperaturen bis zu 260°C widerstehen können.

Während einer Beschichtung wird bei der oben beschriebenen Verfahrensvarianten der Plasmabereich zweckmäßigerweise auf den Kalotteninnenraum beschränkt. Das an die Kalotte angesetzte Gefäßteil wird dadurch nur geringfügig mitbeschichtet und kann entweder ohne oder erforderlichenfalls nach einer einfachen Reinigungsprozedur zur Beschichtung weiterer Kalotten wiederverwendet werden. Da mit jedem Substratwechsel ohnehin jeweils ein Teil des Vakuumgefäßes erneuert wird, ist der Reinigungsaufwand im Vergleich zur Beschichtung eines in einem Rezipienten befindlichen Substrats erheblich herabgesetzt. Um völlig sicherzugehen, daß die Beschichtung nicht doch noch durch sich von der Wand des wiederverwendeten Gefäßteils lösende Beschichtungspartikel beeinträchtigt wird, wird das Vakuumgefäß zweckmäßigerweise so angeordnet, daß sich die Kalotte bei der Beschichtung möglichst senkrecht über dem wiederverwendeten Gefäßteil befindet.

Der Verdrängungskörper ist zweckmäßigerweise an der Wand des an das Substrat angesetzten Gefäßes beabstandet und verschiebbar zu der zu beschichtenden Fläche gehalten, z. B. mittels eines in die Gefäßwand

eingeschmolzenen Glasrohres, welches mit seinem freien, den Verdrängungskörper tragenden Ende auf den Substratinnenraum hinweist. Der Verdrängungskörper kann z. B. auf das Ende des Glasrohres aufgeschraubt oder aufgesteckt sein. Dies hat den Vorteil, daß bei einem Substratwechsel der Abstand des Verdrängungskörpers zu der Substratinnenfläche leicht eingestellt werden kann.

Je nachdem, ob eine Kalotte mit einem geschlossenen oder einem offenen Kalottenhals beschichtet werden soll, ergeben sich für die Führung der Reaktionsgase unterschiedliche Verhältnisse.

Bei der Beschichtung einer geschlossenen Kalotte werden die Reaktionsgase durch eine Gasein- oder -auslaßöffnung in dem an die Kalotte angesetzten Gefäßteil und eine weitere Gasein- oder -auslaßöffnung in dem Verdrängungskörper auf der der zu beschichtenden Fläche zugewandten Seite, welche über einen Kanal im Verdrängungskörper mit einer Gasquelle bzw. Vakuumpumpe außerhalb des Vakuumgefäßes verbunden ist, in einem kontinuierlichen Gasstrom an der zu beschichtenden Fläche entlanggeführt. Vorteilhafterweise wird dazu der Verdrängungskörper so gehalten, daß sich der Kanal in dem Verdrängungskörper in dem nach außen führenden, den Verdrängungskörper tragenden Glasrohr fortsetzt.

Es ist strömungstechnisch günstig, die Gasflußrichtung so zu wählen, daß die frischen Reaktionsgase durch den Kanal im Verdrängungskörper in den Reaktionsraum eingeleitet und die an Schichtmaterial verarmten Reaktionsgase durch eine Gaseinlaßöffnung in dem an die Kalotte angesetzten Gefäßteil abgeführt werden. Bei der umgekehrten Gasflußrichtung ist es wegen des Druckabfalls in der Düse des Verdrängungskörpers schwierig, in dem Rezipienten den für die Beschichtung erforderlichen, niedrigen Druck aufrechtzuerhalten.

Die oben beschriebene Gasflußrichtung empfiehlt sich insbesondere auch dann, wenn Substrate mit nicht rotationssymmetrischer Gestalt beschichtet werden sollen. Da es in diesem Fall sehr schwierig ist, an jeder Stelle der zu beschichtenden Fläche gleiche Strömungsverhältnisse für die Reaktionsgase zu schaffen, ist es zur Erzielung einer gleichmäßigen Beschichtung zweckmäßig, die frischen Reaktionsgase über eine Vielzahl von Gaseinlaßöffnungen, welche gleichmäßig über die der zu beschichtenden Fläche gegenüberliegende Stirnfläche des Verdrängungskörpers verteilt sind und über einen zentralen Kanal im Verdrängungskörper mit einer Gasquelle außerhalb des Vakuumgefäßes verbunden sind, in den Reaktionsraum einzuleiten.

Besonders einfach werden die Verhältnisse bei der Beschichtung von offenen Kalotten. In diesem Fall muß der Gasstrom nicht durch den Verdrängungskörper geleitet werden, sondern es ist möglich, den offenen Kalottenhals selbst an geeignete Zuleitungen zu einer Gasquelle bzw. einer Vakuumpumpe anzuschließen. Für die Gasflußrichtung gibt es bei dieser Ausführungsform keine Vorzugsrichtung.

Es kann vorteilhaft sein, bei "offenen" Kalotten den Kalottenhals zu verschließen und die Beschichtung analog zu den geschlossenen Kalotten vorzunehmen. Die Vorrichtung zur Beschichtung geschlossener Kalotten kann einfacher für die Massenproduktion hochskaliert werden, da jedes Vakuumgefäß mit nur einer einzigen Dichtung versehen werden muß.

Bei nicht zu großen "offenen" Kalotten, z. B. mit einem Durchmesser von maximal 20 mm am Kalottenfuß, ist das Reaktionsvolumen i. allg. noch klein genug, daß

die Beschichtung noch ohne Verdrängungskörper erfolgen kann. Nach der Erfindung ist für diesen Fall vorgesehen, die Beschichtung in einem Rezipienten durchzuführen, der sich aus zwei zu einem Vakuumgefäß zusammengefügt und gasdicht miteinander verbundenen Kalotten zusammensetzt. Der Reaktionsgasstrom wird dabei durch die offenen Kalottenhalse geführt. Bei dieser Verfahrensweise wird die Beschichtung bei Durchführung eines Impulsverfahrens um so gleichmäßiger, je mehr die Gestalt der Substrate der einer Halbkugel entspricht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die bei PCVD-Verfahren üblichen Substrattemperaturen eingestellt werden. Grenzen sind dabei in erster Linie durch die Temperaturbeständigkeit des Substratmaterials gesetzt. Es ist bekannt, daß höhere Substrattemperaturen eine größere Dichte des abgeschiedenen Materials bewirken und daher bevorzugt dann eingesetzt werden, wenn besondere Anforderungen an die mechanische, thermische und chemische Stabilität der Schichten gestellt werden.

Bei der Beschichtung von Kalotten zur Herstellung von Reflektoren werden bevorzugt Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur und 200°C eingestellt. Die Schichtqualität ist damit für die Verwendung als Reflektoren ausreichend gut und das Verfahren arbeitet wirtschaftlich. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß sich Substrattemperaturen in dieser Größenordnung ohne Zusatzheizung allein durch eine üblicherweise vor der eigentlichen Beschichtung zum Konditionieren der zu beschichtenden Substratfläche eingesetzten Plasmavorbehandlung, z. B. eine O<sub>2</sub>-Gasentladung, einstellen lassen. Die Dauer der Plasmavorbehandlung bestimmt dabei die Höhe der erreichten Substrattemperatur.

Der Verdrängungskörper ist zweckmäßigerweise aus einem Material gefertigt, das wenigstens bis zur gewählten Substrattemperatur formstabil und vakuumtauglich ist. Vakuumtauglich bedeutet in diesem Zusammenhang, daß bei der gewählten Substrattemperatur aus dem Material keine den Prozeß negativ beeinflussende Ausgasung stattfinden darf. Dies bezieht sich sowohl auf eine mögliche Druckverschlechterung als auch auf die Anreicherung der Atmosphäre in dem Rezipienten mit einer die Schichtqualität verschlechternden Spezies.

Für die oben beschriebene Beschichtung reicht es aus, wenn der Verdrängungskörper aus einem Material besteht, das bis zu einer Temperatur von etwa 200°C formstabil und vakuumtauglich und resistent gegen die in der Entladung vorkommenden Spezies ist. Materialien, die diesen Anforderungen genügen, sind z. B. metallische Werkstoffe, wie z. B. Al, Ti, Edelmetall, oder dielektrische Materialien, wie z. B. Glas, Keramik, Glaskeramik, oder sogar Kunststoffe, insbesondere Fluorkohlenstoffharze, bevorzugt Polytetrafluorethylen.

Die Beschichtung wird bevorzugt bei einem Druck im Rezipienten von 0,03 bis 10 mbar durchgeführt. Bei einem Druck von weniger als 0,03 mbar nimmt die Beschichtungsrate so stark ab, daß das Verfahren nicht mehr wirtschaftlich arbeitet. Außerdem ist u. U. das Plasma nicht ausreichend stabil, so daß die aufwendigeren magnetfeldgestützten Verfahren verwendet werden müssen. Ein hoher Druck ist zwar hinsichtlich der Beschichtungsrate vorteilhaft, allerdings steigt mit zunehmendem Druck die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Homogenreaktion, so daß der Abstand zwischen Verdrängungskörper und Substrat entsprechend verkleinert werden muß. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Druck nicht über 10 mbar hinaus zu erhöhen,

um nicht mit zu kleinen Abständen arbeiten zu müssen.

Bei PCVD-Verfahren wird das Plasma üblicherweise mit so niedriger Leistung erzeugt, daß nur etwa 1 bis 4% des Reaktionsgases in Schichtmaterial umgesetzt werden. Diese Ausbeute stellt einen Kompromiß zwischen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und der Gefahr einer ungleichmäßigen Beschichtung infolge einer zu starken Verarmung des Reaktionsgases an Schichtmaterial beim Entlangführen über die zu beschichtende Fläche dar.

Bevorzugt wird die Beschichtung mit einem Plasmaimpuls-CVD-Verfahren durchgeführt, wobei in an sich bekannter Weise die Dicke der auf ein Flächenelement Substratfläche bei einem Plasmaimpuls abgeschiedenen Schicht an jeder Stelle des Substrats durch die Zahl der in dem Gasvolumen über dem Flächenelement befindlichen schichtbildenden Teilchen bestimmt wird. Damit läßt sich nicht nur eine bessere Ausnutzung der Reaktionsgase, bis hin zur vollständigen Verarmung an Schichtmaterial während eines Plasmaimpulses, und daraus resultierend eine sehr viel höhere Abscheiderate als beim Dauerstrichverfahren erzielen, das Plasmaimpuls-CVD-Verfahren hat noch den weiteren Vorteil, daß bei entsprechender Formgebung bzw. Anordnung des Verdrängungskörpers ein vorgegebenes axiales und azimutales Schichtdickenprofil erzeugt werden kann.

So ist z. B. bei der Verwendung der Kalotten als Reflektoren i. allg. erwünscht, daß bei Draufsicht auf die Kalotte von vorne über die gesamte Reflektorfläche, trotz unterschiedlicher Einfallswinkel des von einer zentral in der Kalotte angeordneten Lichtquelle abgegebenen Lichts, ein einheitlicher Reflexionsfarbton entsteht.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die zu einem bestimmten Reflexionsfarbton führenden Interferenzerscheinungen vom optischen Weg des Lichts beim Durchgang durch die einzelnen Schichten des dielektrischen Schichtsystems abhängig sind, kann das zur Erzeugung einer einheitlichen Reflexionsfarbe erforderliche Schichtdickenprofil in Abhängigkeit von der Gestalt der Substratinnenfläche leicht über einfache geometrische Beziehungen ermittelt werden und in ein "Abstandsprofil" zwischen der Substratinnenfläche und dem Verdrängungskörper umgesetzt werden. Dabei empfiehlt es sich, den Druckverlust der Reaktionsgase in Strömungsrichtung bei der Ermittlung des Abstandsprofils zu berücksichtigen.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen insbesondere darin, daß ein erprobtes und für seine Vorteile bekanntes Beschichtungsverfahren, das Plasma-CVD-Beschichtungsverfahren, nunmehr auch zur Innenbeschichtung stark gewölbter Substrate, z. B. zur Herstellung von Reflektoren, eingesetzt werden kann. Durch Verwendung eines PCVD-Verfahrens ist es möglich, nahezu beliebig geformte, stark gewölbte Substrate ohne Substratbewegung mit einer gleichmäßigen Beschichtung von hoher optischer Qualität sowie mechanischer, chemischer und thermischer Stabilität zu versehen, wobei bei Verwendung eines Plasmaimpulsverfahrens durch entsprechende Formgebung des Verdrängungskörpers ein vorgegebenes axiales und azimutales Schichtdickenprofil aufgeprägt werden kann.

Bei der Einzelbeschichtung eines Substrats wird außer dem Substrat, das gleichzeitig noch Teil des Reaktionsgefäßes ist, und dem Verdrängungskörper praktisch keine weitere Fläche beschichtet. Die Beschichtung kann in einem leicht beherrschbaren und kostengünstigen Druckbereich stattfinden. Die Umsetzung der Reaktionsgase in Schichtmaterial kann praktisch voll-

ständig sein, woraus nicht nur eine bestmögliche Ausnutzung der Reaktionsgase, sondern auch noch hohe Beschichtungsraten resultieren. Eine örtliche Ungleichmäßigkeit des Anregungsfeldes, z. B. des Mikrowellenfeldes, muß beim Plasmaimpulsverfahren nicht zu einer Abweichung der Schichtdicke vom Sollwert führt, sofern die Feldstärke einen (leicht ermittelbaren) Schwellenwert, bei dem die Umsetzung in Schichtmaterial ihren Maximalwert erreicht, überschreitet.

Die Erfindung und die erzielten Vorteile werden im folgenden anhand von beispielhaften schematischen Zeichnungen und zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Es zeigt

Fig. 1 in einer schematischen Längsschnittdarstellung eine Vorrichtung zur Beschichtung mehrerer Kalotten in einem Rezipienten mit einem Plasmaimpulsverfahren nach der Erfindung;

Fig. 2 in der gleichen Darstellungsweise eine Vorrichtung zur Beschichtung einer einzelnen Kalotte mit geschlossenem Kalottenhals;

Fig. 3 eine Vorrichtung zur Beschichtung einer einzelnen Kalotte mit offenem Kalottenhals;

Fig. 4 einen Verdrängungskörper, der zur Beschichtung eines nicht rotationssymmetrisch geformten Substrats als Gasdusche ausgebildet ist;

Fig. 5 die Vorrichtung aus Fig. 2, wobei die Kalotte zur Vermeidung von Schäden durch Leckagen von einem weiteren Vakuumgefäß umgeben ist und

Fig. 6 zwei kleine, halbkugelförmige Kalotten, die zur Beschichtung ohne Verdrängungskörper zu einem Vakuumgefäß zusammengefügt sind.

Man erkennt in Fig. 1 mehrere Kalotten 1, die zur Beschichtung mit einem Plasmaimpulsverfahren auf der Bodenplatte 2 eines Rezipienten 3 in einem Raster nebeneinander angeordnet sind. Um das Reaktionsraumvolumen möglichst klein zu halten, sind die Kalotten 1 in entsprechende Vertiefungen 4 in der Bodenplatte 2 eingesenkt. Die Deckplatte 5 des Rezipienten 3 ist entsprechend der Anordnung der Vertiefungen 4 in der Bodenplatte 2 mit einer Anordnung von Verdrängungskörpern 6 versehen, welche in die von den zu beschichtenden Kalotteninnenflächen 7 begrenzten Hohlräume 8 eintauchen. Jeder Verdrängungskörper 6 ist zum Zuführen der Reaktionsgase mit einem zentralen Kanal 9 versehen, welcher mit einer in der Figur nicht dargestellten Gasquelle verbunden werden kann. In den Seitenwänden des Rezipienten 3 sind mehrere Gasauslaßöffnungen 10 vorgesehen, durch welche die an Schichtmaterial verarmten Reaktionsgase mittels einer nicht dargestellten Vakuumpumpe abgesaugt werden können.

Der Abstand zwischen einer Kalotteninnenfläche 7 und der dieser gegenüberliegenden Seite 11 des zugehörigen Verdrängungskörpers 6 ist so bemessen, daß die in dem Gasraum zwischen den beiden Flächen während einer Plasmaentladung stattfindende Partikelbildung die Schichtqualität nicht beeinträchtigt. Darüber hinaus sind bei der dargestellten Ausführungsform zum Ausgleich des Druckgefäßes der Reaktionsgase in Strömungsrichtung zur Erzeugung einer gleichmäßigen Beschichtung die Verdrängungskörper 6 am gasausgangseitigen Ende einer jeden Kalotte 1, d. h. am Kalottenrand, weiter beabstandet angeordnet als am gaseingangsgseitig gelegenen Kalottenhals.

Die Mittel zur Erzeugung der Plasmazone in dem Rezipienten sind an sich bekannt und daher in der Figur nicht dargestellt. So kann die Anregung des Plasmas z. B. kapazitiv in der Weise erfolgen, daß sowohl die

Boden- als auch die Deckplatte des Rezipienten aus einem Metall bestehen und zwischen beiden Platten eine Spannung angelegt wird. Bei dieser Anordnung können sowohl dielektrische als auch metallische Schichten oder Mischschichten aus dielektrischen und metallischen Materialien abgeschieden werden. Ebenso gut ist es möglich, über der Deck- bzw. unter der Bodenplatte aus einem dielektrischen Material eine Anordnung von Mikrowellenantennen anzubringen und das Plasma durch Einstrahlen von Mikrowellenenergie zu zünden und aufrechtzuerhalten.

Zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens werden die Reaktionsgase durch die Verdrängungskörper 6 in einem kontinuierlichen Gasstrom in die von den Kalotteninnenflächen 7 und den Verdrängungskörpern 6 begrenzten Hohlräume 8 eingeleitet. Der Gasstrom wird dabei nach Eintritt in den von der Kalotte begrenzten Hohlraum am Kalottenhals 12 umgelenkt und entlang der zu beschichtenden Fläche seitlich am Verdrängungskörper 6 vorbei aus der Kalotte 1 wieder herausgeführt (die durchgezogenen gezeichneten Pfeile in der Figur geben die Gasflußrichtung an). Durch Anregen einer Gasentladung wird auf der Kalotteninnenfläche 7, der Oberfläche des Verdrängungskörpers 6 und auf der gesamten Innenwand des Rezipienten 3 Schichtmaterial abgeschieden. Die Zeitdauer zwischen zwei Plasmaimpulsen und der Gasmassenfluß sind zweckmäßigerweise, wie bei Plasmaimpuls-CVD-Verfahren üblich, so aufeinander abgestimmt, daß der Reaktionsraum über der Kalotteninnenfläche vor jedem Plasmaimpuls wieder vollständig mit frischen Reaktionsgasen aufgefüllt ist.

Durch Änderung der Gaszusammensetzung können in an sich bekannter Weise Einzelschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen übereinander abgeschieden werden.

Zur Heizung der Substrate kann die Vorrichtung aus Fig. 1 in einen Ofen eingebaut werden. Einfacher ist es, die Substrate mittels einer Plasmavorbereitung auf die gewünschte Substrattemperatur zu bringen.

Die Fig. 2 und 3 zeigen Vorrichtungen zur Beschichtung einzelner Kalotten. Man erkennt, daß jeweils eine Kalotte 1 mit einem halbseitig offenen Gefäß 13 zu einem Rezipienten 3 zusammengefügt ist. Für eine gasdichte Verbindung sorgt ein zwischen den Rändern der beiden Gefäßteile befindlicher Dichtungsring 14.

Die Vorrichtung in Fig. 2 eignet sich zur Beschichtung einer Kalotte mit geschlossenem Kalottenhals. Die Zuführung der Reaktionsgase erfolgt durch eine Gas-einlaßöffnung 15 in dem an die Kalotte angesetzten Gefäßteil 13.

Die Reaktionsgase werden an dem Verdrängungskörper 6 vorbei, an der zu beschichtenden Fläche entlang zum Kalottenhals 12 geführt, dort umgelenkt und über den Kanal 16 im Verdrängungskörper 6 und das den Verdrängungskörper 6 tragende abgewinkelte Glasrohr 17, welches mit einer nicht dargestellten Vakuumpumpe in Verbindung steht, abgesaugt. Zur Halterung des Verdrängungskörpers kann auch ein gerades, in dem Vakuumgefäß axial angeordnetes Glasrohr, das in die der Kalotte gegenüberliegende Gefäßwand eingeschmolzen ist, verwendet werden. Die Gaszufuhr kann in diesem Fall z. B. durch um die Einschmelzstelle herum gruppierte Gaseinlaßöffnungen erfolgen. Die oben beschriebene Gasflußrichtung ist dann vorteilhaft, wenn ein Zusetzen des Kanals 16 mit Schichtmaterial befürchtet werden muß.

Die Anregung des Plasmas erfolgt bei der dargestellten Vorrichtung durch Einstrahlen von Mikrowellen-

energie. Zu diesem Zweck wird auf die Kalotte 1 ein Hohlleiter 18 aufgesetzt, dessen Außenleiter 19 sich bis zum Kalottenrand erstreckt und dessen Innenleiter 20 unmittelbar vor dem geschlossenen Kalottenhals 12 endet. Mit dieser Anordnung läßt sich der Plasmabereich leicht auf den von der Kalotteninnenfläche 7 und der Stirnfläche 11 des Verdrängungskörpers 6 begrenzten Reaktionsraum 21 beschränken. Der Plasmabereich erstreckt sich dabei zwar teilweise noch bis in den Kanal 16 im Verdrängungskörper hinein; dadurch, daß aber durch diesen Kanal nur die an Schichtmaterial verarmten Reaktionsgase geführt werden, wird ein allmähliches Zusetzen der Öffnung und des Kanals mit Schichtmaterial weitgehend vermieden.

Die Beschichtung wird im übrigen wie oben beschrieben durchgeführt.

Fig. 3 zeigt eine Vorrichtung zur Beschichtung einer Kalotte mit offenem Kalottenhals. Die Beschichtung erfolgt bei dieser Ausführungsform im wesentlichen analog zur Ausführungsform in Fig. 2. Ein Unterschied besteht darin, daß die verbrauchten Reaktionsgase nicht durch den Verdrängungskörper 6, sondern durch den offenen Kalottenhals 12 abgeführt werden. Zu diesem Zweck ist von außen auf die Kalotte 1 ein Glasrohr 22, welches mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht, aufgesetzt und mittels eines Dichtungsringes 14 gegen den Außenraum sicher abgedichtet. Die Anregung des Plasmas kann z. B. durch Einstrahlen von Mikrowellenenergie (s. gestrichelt gezeichnete Pfeile) mittels nicht dargestellter seitlich um die Kalotte herum gruppierter Mikrowellenantennen erfolgen.

Der Verdrängungskörper 6 in Fig. 2 muß nicht zwingend einen zentralen Kanal 16 aufweisen, sondern kann, wie in Fig. 4 dargestellt, mit gleichmäßig über die gesamte Fläche verteilten, kleinen Kanälen 23 ( $\varnothing \leq 1$  mm) versehen sein (z. B. Fritte).

Um Ausfälle durch Leckagen an der Kalottendichtung 14 zu vermeiden, kann es günstig sein, wie in Fig. 5 dargestellt, über der Kalotte ein zweites Vakuumgefäß 24 zu installieren, welches mit einem Gas, das weder das Kalottenmaterial angreift, noch in einem Plasma selbst an der Beschichtung teilnimmt (z. B.  $O_2$ ), beaufschlagt wird. Bei unveränderter Größe des Lecks wird die in die Kalotte 1 strömende Gasmenge um so kleiner sein, je kleiner der Druckunterschied zwischen Innen- und Außenseite der Kalotte ist. Vorteilhafterweise wird der Druck im Vakuumgefäß 24 gerade so hoch eingestellt, daß bei der Plasmabeschichtung der Kalotteninnenfläche 7 dort gerade noch kein Plasma gezündet wird ( $p \approx 50$  bis 100 mbar).

Wichtig kann die oben beschriebene Maßnahme sein, wenn aus demselben Gasversorgungssystem viele Kalotten gleichzeitig beschichtet werden. Ohne diese Maßnahme kann durch ein einziges Leck die Beschichtung aller Kalotten gefährdet werden.

Man erkennt in Fig. 6 zwei kleine, halbkugelförmige Kalotten 1, die zu einem Vakuumgefäß 25 zusammengefügt sind. Durch die Kugelgestalt des Vakuumgefäßes 25 befindet sich über jedem Flächenelement Substratfläche die gleiche Gasmenge. Eine gleichmäßige Beschichtung ist bei Anwendung eines Plasmaimpuls-CVD-Verfahrens somit auch ohne Verdrängungskörper gewährleistet. Das durch die beiden Kalotten begrenzte Volumen ist klein genug, um eine Beeinträchtigung der Schichtqualität durch eine Homogenreaktion im Gasraum ausschließen zu können.

Das Gasfluß erfolgt bei der dargestellten Ausführungsform durch die offenen Kalottenhalse 12, an die



analog zur Vorrichtung in Fig. 3 Gaszu- und -ableitungsrohre 26, 27 gasdicht angesetzt sind. Die Anregung des Plasmas kann auch bei dieser Variante in einfacher Weise durch Einstrahlen von Mikrowellenenergie mittels seitlich um das Vakuumgefäß herum gruppierter Mikrowellenantennen erfolgen.

Wie aus den Figuren leicht ersichtlich ist, sind die Beschichtungs- und Verdrängungskörper prinzipiell miteinander austauschbar. So kann zum Beispiel bei der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform für eine Außenbeschichtung die zu beschichtende Kalotte an die Stelle des Verdrängungskörpers gebracht werden. Es muß nur dafür gesorgt werden, um eine gleichzeitig mit der Außenbeschichtung erfolgende Innenbeschichtung zu vermeiden, daß sich im Kalotteninnenraum kein Schichtmaterial befindet. Die Kalotte kann dazu zum Beispiel Teil eines weiteren in dem Rezipienten angeordneten Vakuumgefäßes sein.

Für die Beschichtung von Kalotten in Massenproduktion ist insbesondere die in Fig. 2 dargestellte Vorrichtung geeignet, da das Vakuumgefäß nur eine einzige Dichtung besitzt. Es empfiehlt sich, mehrere der an die Kalotten angesetzten Gefäße fest nebeneinander, in einem Raster angeordnet, zu installieren. Die Gaszuführung wie auch der Anschluß an eine Vakuumpumpe kann über gemeinsame Zuleitungssysteme erfolgen.

Zur Beschichtung werden die Kalotten auf die fest installierten Gefäßhälften aufgesetzt, ggf. wird ein Dichtungsring verwendet, und die so gebildeten Vakuumgefäße evakuiert. Die Anregung des Plasmas kann in einfacher Weise durch Einstrahlen von Mikrowellenenergie erfolgen, z. B. mittels von oben auf die Kalotten aufgesetzte Hohlleiter. Nach der Beschichtung werden die Vakuumgefäße belüftet, woraufhin die beschichteten Kalotten einfach abgehoben und durch neue Substrate ersetzt werden können.

### 1. Beispiel

Eine Kalotte aus Borosilikatglas Nr. 8486 der Firma Schott Glaswerke, mit einem Durchmesser von 50 cm liegt mit dem Preßrand auf einem Rohr von ebenfalls 50 cm Durchmesser. Ein auf dem polierten Rohrende liegender O-Ring aus Viton sorgt für eine vakuumdichte Verbindung zwischen Rohr und Kalotte. Das Rohr ist aus einem dielektrischen Material, im vorliegenden Fall aus Borosilikatglas Nr. 8330 der Firma Schott Glaswerke gefertigt. Durch ein seitlich eingeschmolzenes Glasrohr mit 10 mm Durchmesser können die Reaktionsgase in den so gebildeten Reaktionsraum geführt werden. Durch eine Verjüngung am Rohrende werden die verbrauchten Reaktionsgase abgeführt. Maße können der Fig. 2 entnommen werden, die im Maßstab 1 : 1 ausgeführt ist. Das Gaszuführrohr ist auf der Achse des größeren Rohres abgewinkelt; es wird mit einem axial durchbohrten Verdrängungskörper aus Teflon abgeschlossen. Der Durchmesser der Bohrung beträgt 5 mm, dieser Wert ist jedoch nicht sehr kritisch. Durch diese Bohrung können die Reaktionsgase in den Reaktionsraum eintreten. Der Verdrängungskörper ist so geformt, daß der Abstand seiner Oberfläche zur inneren Oberfläche der Kalotte — bis auf den Bereich unter dem Kalottenhals — überall gleichgroß ist, nämlich 7 mm.

Vor der Beschichtung wird in dem durch Kalotte und Verdrängungskörper gebildeten Reaktionsraum eine O<sub>2</sub>-Gasentladung gezündet, um die zu beschichtende Kalotteninnenfläche zu konditionieren. Über die Intensität und Dauer dieser O<sub>2</sub>-Gasentladung wird die ge-

wünschte Substrattemperatur eingestellt. Die Mikrowellenenergie wird von einer Mikrowellenantenne von oben auf die Kalotte abgestrahlt.

Nachfolgend sind die Parameter zur O<sub>2</sub>-Gasentladung angegeben:

O<sub>2</sub>-Massenfluß (ml/min): 200  
Druck im Rezipienten (mbar): 0,7  
Impulsdauer (ms): 0,6  
Impulspause (ms): 20  
Mikrowellenfrequenz (GHz): 2,45  
Mittlere Mikrowellenleistung (W): 75  
Substrattemperatur (°C): 90

Anschließend wird die Mikrowelleneinstrahlung unterbrochen und die Gasmischung zur Herstellung der ersten TiO<sub>2</sub>-Schicht eingestellt. Diese Gasmischung wird zunächst etwa 0,5 min in die Bypass-Leitung fließen gelassen; dann sind die Massenflüsse stationär. Während dieser Zeit kühlt die Kalotte nur unwesentlich ab.

Die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Schicht erfolgt mit den Parametern:

TiCl<sub>4</sub>-Massenfluß (ml/min): 3  
Beschichtungszeit für eine  $\lambda/4$ -Schicht für  $\lambda = 550$  nm (s): 25  
die übrigen Parameter sind gegenüber denen der O<sub>2</sub>-Gasentladung unverändert.

Anschließend wird die Mikrowelleneinstrahlung unterbrochen und die Gasmischung zur Herstellung der ersten SiO<sub>2</sub>-Schicht eingestellt, bei stationärem Massenfluß (s. o.) erfolgt die Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Schicht.

Die Verfahrensparameter sind wie folgt:

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>-Massenfluß (ml/min): 3,6  
Beschichtungszeit für eine  $\lambda/4$ -Schicht für  $\lambda = 550$  nm (s): 25  
die übrigen Parameter sind gegenüber denen der O<sub>2</sub>-Gasentladung unverändert.

Es werden abwechselnd insgesamt 31 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>- $\lambda/4$ -Schichten aufgebracht und deren Dicken nach bekannten optischen Kriterien so eingestellt, daß das entstandene Interferenzschichtsystem ein sog. Kaltlichtspiegel ist.

### 2. Beispiel

Eine Kalotte aus Borosilikatglas Nr. 8486 der Firma Schott Glaswerke mit einem Durchmesser von 50 mm liegt in einem Rezipienten auf der unteren Elektrode eines 13,56-MHz-Plasmagenerators. Die obere Elektrode ist als Gasdusche und Verdrängungskörper ausgebildet. Der Abstand des Verdrängungskörpers zu der zu beschichtenden Substratinnenfläche beträgt an jeder Stelle des Substrats 15 mm.

Der Rezipient wird auf 0,03 mbar evakuiert und die Kalotte bei diesem Druck mit einer O<sub>2</sub>-Gasentladung vorbehandelt. Anschließend wird bei gleichem Druck beschichtet; dazu wird ein Massenfluß TiCl<sub>4</sub> und 35 ml O<sub>2</sub> eingestellt und bei einer HF-Leistung von 50 W eine TiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht. Dann wird ein Massenfluß von 0,5 ml/min C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>SiO<sub>2</sub> (Hexamethyldisiloxan) und 35 ml O<sub>2</sub> eingestellt und bei einer HF-Leistung von 50 W eine SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht.

Es werden abwechselnd 31 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>- $\lambda/4$ -Schichten aufgebracht, deren Schichtdicken nach bekannten optischen Kriterien so eingestellt werden, daß das Interferenzschichtsystem ein Kaltlichtspiegel ist.



1. PCVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats, insbesondere eines Reflektors mit innenseitiger dielektrischer Kaltlichtspiegelbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtung in einem Rezipienten, der durch das gewölbte Substrat und ein mit diesem an den Rändern zusammengesetztes und gasdicht verbundenes Gefäßteil gebildet wird, durchführt, wobei man mit Hilfe eines Verdrängungskörpers die Dicke der zu reagierenden Gasschicht über der zu beschichtenden Fläche des Substrats so einstellt, daß das Ausmaß der in der Gasschicht während der Plasmaphase auftretenden Homogenreaktion ("Glasrußbildung") für die gewünschte Schichtqualität unschädlich bleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dicke der zu reagierenden Gasschicht auf 2 bis 20 mm einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dicke der zu reagierenden Gasschicht mittels eines Verdrängungskörpers aus einem Material, das bis zu einer Temperatur von 200°C formstabil und vakuumtauglich ist, einstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dicke der zu reagierenden Gasschicht mittels eines Verdrängungskörpers aus einem Metallwerkstoff, insbesondere Al, Ti, Edelstahl, oder einem dielektrischen Werkstoff, insbesondere Glas, Keramik, Glaskeramik, oder aus einem Kunststoff, insbesondere einem Fluorkohlenstoffharz, einstellt.

5. PCVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innenfläche mit einem dielektrischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats mit einem offenen Kalottenhals und einem Durchmesser am Kalottenfuß von weniger als 2 cm, insbesondere eines Reflektors mit innenseitiger Kaltlichtspiegelbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtung in einem Rezipienten, welcher aus zwei zu einem Vakuumgefäß zusammengesetzten und gasdicht miteinander verbundenen Substraten besteht, durchführt, wobei man die Reaktionsgase durch die Öffnungen in den Kalottenhälsen in einem kontinuierlichen Gasstrom an den zu beschichtenden Flächen entlangführt und das Plasma in dem gesamten durch die beiden Substrate begrenzten Reaktionsraum erzeugt.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtung mit einem an sich bekannten Plasmaimpuls-CVD-Verfahren durchführt.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6, zur Innen- und/oder Außenbeschichtung eines einzelnen Substrats, gekennzeichnet durch ein Vakuumgefäß 3, welches durch das gewölbte Substrat 1 und ein mit diesem an den Rändern zusammengesetztes und gasdicht verbundenes, halbseitig offenes Gefäßteil 13 gebildet wird, einen Verdrängungskörper 6, welcher zur Begrenzung der zu reagierenden Gasschicht in dem Vaku-

umgefäß 3 beabstandet und verschiebbar zu der zu beschichtenden Fläche 7 angeordnet ist, Mittel zur Halterung des Verdrängungskörpers 6 in dem Gefäßteil 13, einen Kanal 16 in dem Verdrängungskörper 6, welcher auf der der zu beschichtenden Fläche zugewandten Seite 11 des Verdrängungskörpers 6 in mindestens eine Gasein- bzw. -auslaßöffnung mündet, Mittel, welche den Kanal 16 mit einer Gasquelle bzw. einer Vakuumpumpe außerhalb des Vakuumgefäßes 3 verbinden, mindestens eine weitere Gasein- bzw. -auslaßöffnung in dem Gefäßteil 13, welche mit einer Gasquelle bzw. Vakuumpumpe verbunden ist und die zusammen mit der Gasein- bzw. -auslaßöffnung in dem Verdrängungskörper 6 einen kontinuierlichen Fluß der Reaktionsgase an der zu beschichtenden Fläche entlang ermöglicht, sowie Mittel zur Anregung einer Plasmazone in der zu reagierenden Gasschicht.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in die Wand des Gefäßteils 13 ein Rohr 17 eingelassen ist, das zum Zu- oder Abführen der Reaktionsgase an seinem aus dem Vakuumgefäß 3 herausragenden Ende mit einer Gasquelle oder einer Vakuumpumpe verbunden ist und an dessen anderem, zum Substratinnenraum hinweisenden Ende der Verdrängungskörper 6 so angebracht ist, daß er in axialer Richtung verschiebbar ist und der Kanal 16 im Verdrängungskörper sich in dem Rohr 17 fortsetzt.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr 17 zum Zuführen der Reaktionsgase mit einer Gasquelle verbunden ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr 17 zum Zuführen der Reaktionsgase mit einer Gasquelle verbunden ist und der Verdrängungskörper 6 auf der der zu beschichtenden Fläche 7 zugewandten Seite als Gasdusche ausgebildet ist.

11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6, zur Innenbeschichtung eines einzelnen Substrats mit offenem Kalottenhals, gekennzeichnet durch ein Vakuumgefäß 3, welches durch das gewölbte Substrat 1 und ein mit diesem an den Rändern zusammengesetztes und gasdicht verbundenes, halbseitig offenes Gefäßteil 13 gebildet wird, einen Verdrängungskörper 6, welcher zur Begrenzung der zu reagierenden Gasschicht in dem Vakuumgefäß 3 beabstandet und verschiebbar zu der zu beschichtenden Fläche 7 angeordnet ist, Mittel zur Halterung des Verdrängungskörpers 6 in dem Gefäßteil 13, eine Gasein- bzw. -auslaßöffnung 15 in dem Gefäßteil 13 zum Zu- bzw. Abführen der durch den offenen Kalottenhals zu- bzw. abführbaren Reaktionsgase sowie Mittel zur Anregung einer Plasmazone in der zu reagierenden Gasschicht.

12. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdrängungskörper 6 aus einem Material, das bis zu einer Temperatur von 200°C formstabil und vakuumtauglich ist, besteht.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdrängungskörper 6 aus einem Metallwerkstoff, insbesondere Al, Ti, Edel-

stahl oder einem dielektrischen Werkstoff, insbesondere Glas, Keramik, Glaskeramik, oder aus einem Kunststoff, insbesondere einem Fluorkohlenstoffharz besteht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

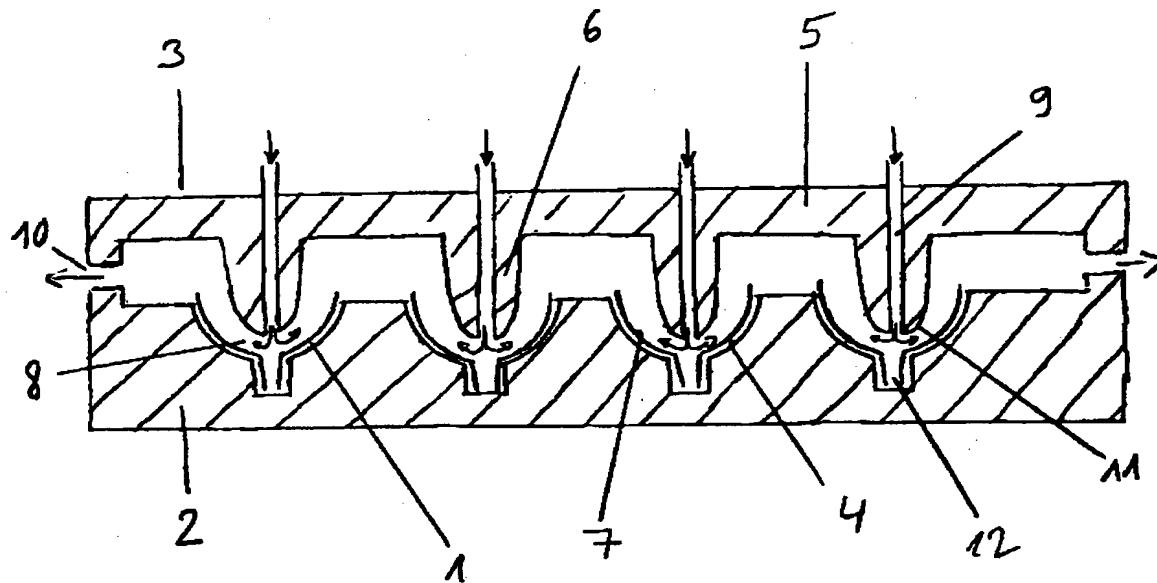
45

50

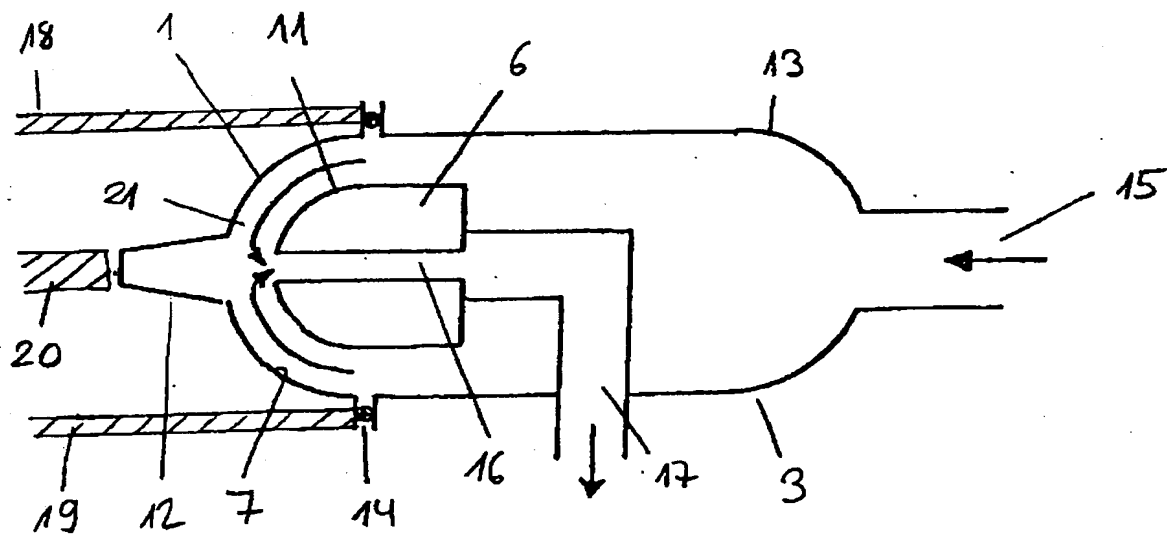
55

60

65



Figur 1



Figur 2

